

pH del extracto acuoso de la lana^(*)

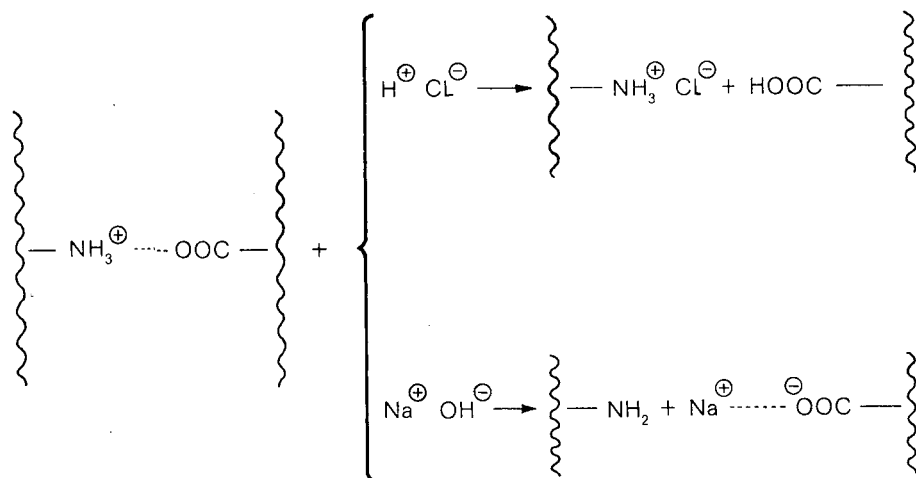
por el Dr. A. J. Gacén

RETENCION DE ACIDOS Y ALCALIS POR LA LANA

Las proteínas son sustancias de naturaleza anfotérica, pues son capaces de combinarse indistintamente con los ácidos y con las bases. Cuando la lana, libre de cualquier exceso de ácido o álcali, se pone en contacto con una solución ácida o alcalina, el pH de la solución suele experimentar una variación ocasionada por la eliminación de iones hidrógeno de la solución ácida o por la liberación de hidrogeniones de la lana con la consiguiente migración a la solución alcalina.

Este comportamiento se justifica por la presencia de grupos ácidos y básicos ionizados en las extremidades de las cadenas polipeptídicas y, sobre todo, en las cadenas laterales. Los grupos carboxílicos de las cadenas laterales son consecuencia de la incorporación de aminoácidos dicarboxílicos (ácido aspártico y ácido glutámico) a las cadenas polipeptídicas, en tanto que la integración de aminoácidosdiaminados (lisina y arginina) explica la existencia de grupos aminos libres en las cadenas laterales.

La presencia de ambos grupos permite la creación de puentes salinos entre cadenas polipeptídicas vecinas, contribuyendo de este modo a la estabilidad de la queratina. Estas uniones se destruyen con facilidad en medio ácido o alcalino tal como se indica en el esquema siguiente:

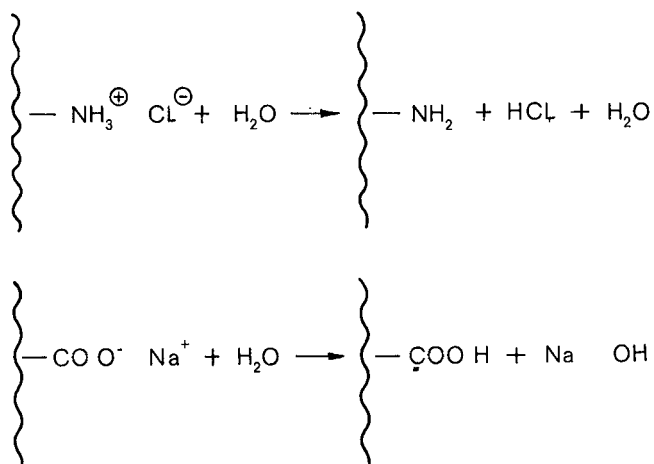


La cantidad de ácido o de álcali fijada por la queratina depende del pH de las soluciones ácidas o alcalinas. Cuanto menor es el pH mayor es la cantidad de ácido fijado, sucediendo lo contrario cuando se trata de álcalis; por otra parte, existe un pH o una zona de pH al cual la lana ni fija ni libera hidrogeniones.

(*) Conferencia pronunciada dentro del Curso «Compra-Venta Técnica de Lana», celebrado en Nov. de 1972.

El punto isoeléctrico y el punto isoiónico constituyen dos parámetros importantes de las proteínas en general y de la queratina en particular. El punto isoeléctrico se define como el pH al cual la carga eléctrica de la proteína es igual a cero. Sin embargo, conviene considerar que en la carga eléctrica de la proteína pueden influir las interacciones con otros iones que no sean hidrogeniones o hidroxiliones. Por su parte, el punto isoiónico corresponde a un pH tal que el número de protones combinados con los grupos básicos de la proteína es igual al número de protones disociados de los grupos ácidos. En su punto isoiónico, la carga eléctrica de una proteína solamente será nula cuando la proteína se combine únicamente con hidrogeniones, en cuyo caso los puntos isoeléctricos e isoiónicos se confunden.

El tratamiento de la lana con ácidos implica una disminución del grado de ionización de los grupos carboxílicos, mientras que un tratamiento con álcali produce el mismo efecto sobre los grupos amino. Por otra parte, y como sucede con todas las proteínas, a un pH determinado, el número de grupos amino ionizados es igual al de grupos carboxílicos ionizados; en estas condiciones se dice que la lana presenta su máxima estabilidad y la menor reactividad.



Como se ha indicado, en su reacción con los ácidos o los álcalis la lana fijará una cantidad mayor o menor de estas sustancias, lo que conducirá a una modificación de su pH interno. La cantidad de ácido o álcali fijada químicamente tiene un límite y cualquier exceso sobre estas cantidades podemos decir que quedará retenido pero no combinado con la fibra.

Además del daño que puede experimentar la fibra durante el tratamiento con ácidos o álcalis, la permanencia en la fibra de cantidades relativamente pequeñas de estas sustancias puede plantear problemas en la manipulación posterior o producir un daño progresivo de la fibra; debido a ello, después de un tratamiento con ácidos o álcalis es necesario efectuar un lavado intenso, complementado a veces por una neutralización, para eliminar por hidrólisis las nuevas uniones salinas formadas. Por otra parte, la eliminación de la porción de estas sustancias no fijadas químicamente es mucho más rápida que la de la fracción fijada, siendo la responsable esta última de que la eliminación de ácidos o álcalis de la lana sea más lenta y difícil que cuando se trata de las fibras celulósicas y sintéticas.

Teniendo en cuenta que los ácidos y los álcalis no sólo no son sustancias inocuas para la lana, sino que pueden entorpecer los resultados de un proceso tecnológico, es natural que, en determinadas etapas del proceso lana, sea necesario un conocimiento cuantitativo, o al menos cualitativo, de la alcalinidad o acidez de la materia que se está manipulando. Las técnicas operatorias para llegar a este conocimiento son dos:

1. Determinación analítica de la proporción o cantidad de ácido o álcali contenido en la lana.

2. Determinación del pH de la muestra.

La determinación del contenido de ácido de la lana se ha estudiado con amplitud y existe una Norma del Comité Técnico de la Federación Lanera Internacional que se ocupa de ella. De la determinación del contenido de álcali se ha ocupado también la F.L.I., habiéndose elaborado la Norma correspondiente por parte del Comité Técnico.

El conocimiento del pH de la fibra (1,2) exigiría la determinación del pH de los extractos acuosos a varias diluciones, la representación gráfica del pH en función de la dilución o relación de baño y la extrapolación a una relación de baño 1/0, siempre que el número de puntos disponibles nos permitiera una extrapolación adecuada. Teniendo en cuenta que estos ensayos suelen hacerse sobre tres muestras para cada dilución y que la industria exige en lo posible métodos de control en los que la rapidez de su ejecución suele tener más importancia que una extremada precisión de los resultados, el Comité Técnico de la F.L.I. el Comité Técnico de la F.L.I. prefirió desde un principio proceder a la determinación del pH del extracto acuoso a una dilución fija.

Si tenemos en cuenta que el pH está relacionado con la concentración de hidrogeniones de una disolución, cabe esperar que el pH del extracto acuoso será diferente que el pH de la muestra, proporcionándonos sólo una orientación sobre el estado alcalino o ácido de la lana. Sin embargo, el valor determinado posee una significación muy superior a la de una simple orientación. Durante el proceso de agitación, además de la extracción del ácido o álcali tiene también lugar la de los componentes proteicos solubles; éstos actúan como sustancias tampón, de tal manera que, como indica la figura 1, entre los pH 2,8 y 7 los valores obtenidos son independientes de la relación de baño. Sin embargo, cuando la alcalinidad o acidez de la lana son elevadas el procedimiento de extrapolación proporciona valores diferentes a los que se obtienen a dilución 1/50, lo cual debe atribuirse a que el efecto tamponante de la proteína extraída no es suficiente para mantener una independencia entre pH y volumen del baño de extracción.

Como quiera que la determinación del pH del extracto acuoso nos proporciona información sobre el estado alcalino o ácido de la lana se ha estudiado la relación existente entre el pH del extracto acuoso y el contenido de álcali y ácido de una lana, figuras 2 y 3, respectivamente. En la figura 2 puede observarse como hasta un pH 10,8, a un pH determinado le corresponde un contenido de álcali determinado; a pH superiores a 10,8 no existe relación entre el pH del extracto acuoso y el contenido de álcali de la lana.

En la figura 3 puede observarse una mayor dispersión de los puntos del diagrama contenido de ácido/pH del extracto acuoso. Esto puede ser debido a una incompleta ionización del ácido combinado con la fibra, o a la presencia de sustancias como jabón o bicarbonato que ejercen un efecto tampón.

La consideración conjunta de ambas figuras permite deducir que la determinación del pH del extracto acuoso proporciona una información precisa sobre el estado alcalino o ácido de una lana siempre que el pH esté comprendido entre

3 y 10,8. También se puede deducir de ambas figuras que la información es mucho más precisa cuando se trata de lanas alcalinas, ya que la dispersión de los resultados es menor.

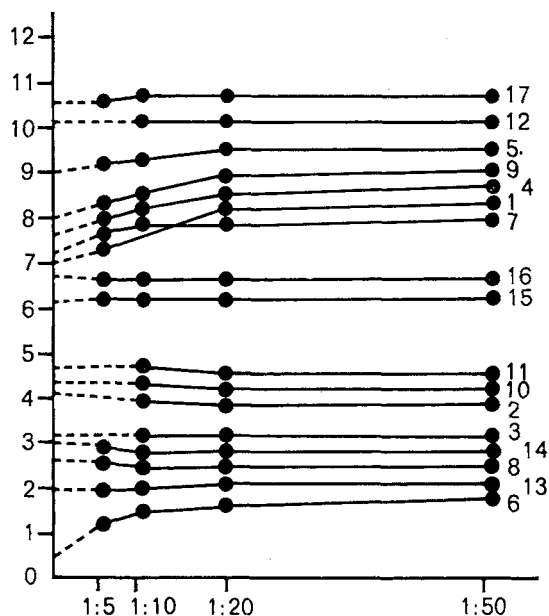


Fig. 1 Variación del pH del extracto acuoso de la lana en función de la relación de baño.

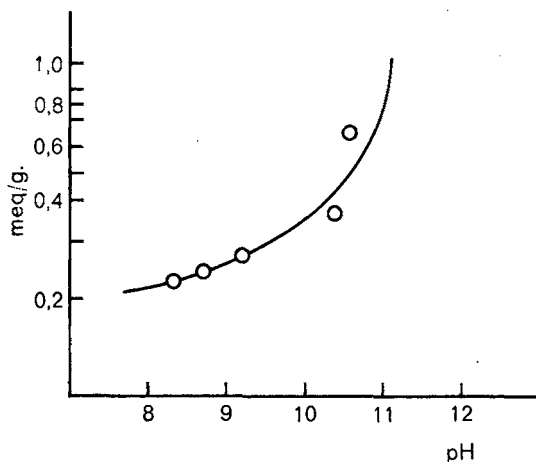


Fig. 2 Relación entre el contenido en álcali de una lana y el pH de su extracto acuoso, según el método de la Federación Lanera Internacional.

Tan importante como el conocimiento de la determinación del pH del extracto acuoso y del contenido de ácido y de álcali es su interpretación, lo que nos lleva a considerar la acción del pH sobre la lana en lo que se refiere a la modificación de la queratina. Hemos indicado ya que en el punto isoelectrico, pH 4,5, el número de iones amino es igual al de iones carboxilo y que entre los

grupos vecinos se establecen uniones salinas que confieren una estabilidad máxima a la queratina. Por debajo de este pH, las uniones salinas se rompen, la fibra se vuelve algo más hinchable (no mucho más debido a la presencia del enlace disulfuro). La eliminación del ácido mediante un lavado intenso permite la restauración de las uniones salinas originales, de modo que la fibra no ha experimentado una alteración. Cuando la concentración de ácido es mayor y la temperatura más elevada puede tener lugar el ataque o modificación de las cadenas polipeptídicas constituyentes de la lana. Así, después de la rotura de los puentes salinos sobrevienen otras que afectan a la cadena lateral de algunos restos aminoácidos (asparagina y glutamina) y, finalmente, a la integridad longitudinal de las cadenas polipeptídicas. La etapa más avanzada de este tipo de ataque sería la correspondiente a una degradación de la lana en los elementos o piezas que han intervenido en su formación. Esta etapa final de la degradación de la lana por los ácidos no será objeto de comentario aunque su importancia es grande y se debe recurrir a ella cuando se desea conocer la proporción de algún aminoácido. Sin embargo, conviene detenerse brevemente en la resistencia de las diferentes uniones peptídicas a la hidrólisis ácida. La facilidad con que se rompe un enlace peptídico depende del entorno en que se halla situado, concretamente de la naturaleza de la cadena lateral del correspondiente resto aminoácido. Las uniones peptídicas en las que intervienen la serina y la treonina son más sensibles a la hidrólisis ácida. También son más fácilmente hidrolizables las uniones peptídicas que se hallan junto a un resto aminoácido que contiene un grupo sulfónico en la cadena lateral, como sucede en las lanas que han sido sometidas a la acción de un agente oxidante (procesos de blanqueo, inencogibles). En estos casos debe teñirse en baños débilmente ácidos para que el acortamiento de las cadenas polipeptídicas experimentado durante el proceso de tintura se mantenga dentro de unos límites razonables.

En lo que se refiere a la acción de los álcalis es bien conocida la sensibilidad de la lana hacia estos reactivos. Su actuación se sitúa fundamentalmente

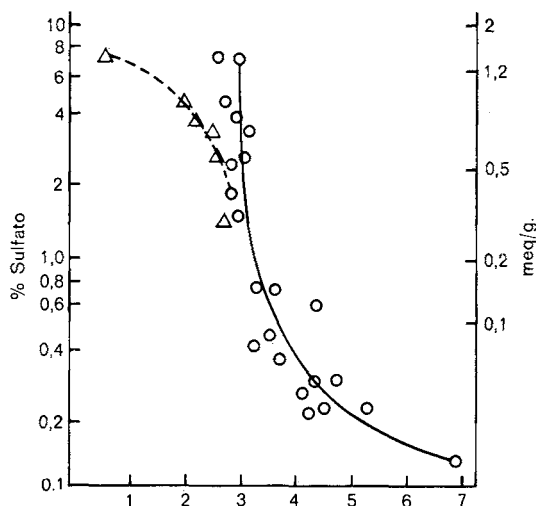


Fig. 3 Relación entre el contenido en ácido sulfúrico (en forma de sulfato extraíble con piridina), de una lana y el pH de su extracto acuoso realizado.
 — Método de la Federación Lanera Internacional.
 ○ Método de extrapolación.

en el enlace disulfuro, conduciendo a la formación de un nuevo aminoácido que recibe el nombre de lantionina. La intensidad de la modificación depende del pH del medio, y del tiempo y temperatura del tratamiento, pero sobre todo de la temperatura y del pH. Así a pH 4,5 la acción sobre el enlace disulfuro empieza a manifestarse a 100 °C, mientras que a pH 10 es suficiente una temperatura de 45 °C. Por otra parte, existe una zona de pH (3,5-4,5) en la cual una lana normal no experimenta variaciones ni en la longitud de las cadenas polipeptídicas ni en el enlace disulfuro.

Hemos visto como el tratamiento de la lana a un pH y temperatura determinados nos puede producir diferentes tipos de alteraciones. También nos hemos referido a la fijación de álcali y de ácido por la lana cuando se somete la fibra a estos tratamientos. En este momento debemos plantearnos la pregunta siguiente: ¿puede el álcali o ácido retenido por la fibra degradarla y/o entorpecer su manipulación posterior? Desde nuestro punto de vista, la respuesta es, en términos generales, la siguiente: Como consecuencia de la buena resistencia de la lana a los ácidos, la retención de estas sustancias no suele plantear problemas debidos a una degradación sustancial en los tratamientos posteriores. Por otra parte, la elevada sensibilidad a los álcalis sí hace posible la degradación química de la queratina en alguno de los tratamientos ulteriores cuando éstos se efectúan sin tener en cuenta el estado inicial de la lana. Las dificultades técnicas para conseguir mediante un tratamiento el efecto deseado se presentan en los procesos que deben ser realizados dentro de un intervalo de pH relativamente estrecho y, en términos generales, puede decirse que el *ácido* retenido suele plantear más problemas que la retención de *álcali*.

Como es natural, la magnitud de estos problemas dependerá de la cantidad de ácido o álcali retenido, lo que, en buena lógica, obliga a su conocimiento directo o indirecto. El conocimiento directo implica la determinación del contenido de ácido o de álcali por extracción con una solución de piridina o ácido bórico y valoración posterior del extracto resultante. La extracción con agua y la medida del pH del extracto resultante permiten el conocimiento indirecto. En las figuras 2 y 3 hemos visto la relación que existe entre el contenido de ácido y álcali y el pH del extracto acuoso; la mayor dispersión de los valores para las lanas ácidas ha recomendado la determinación del contenido de ácido en lugar de la del pH del extracto acuoso (3 y 4). En el caso de lanas tratadas con álcalis, actualmente es más frecuente determinar el pH del extracto acuoso, sin embargo creemos que este parámetro será sustituido o al menos complementado por la determinación del contenido de álcali.

En la exposición que sigue, los efectos nocivos que se derivan de una alcalinidad o acidez demasiado elevadas serán relacionados con el pH del extracto acuoso por varias razones, por respetar el título de la conferencia, por la mayor cantidad de datos actualmente disponibles y porque este parámetro resulta más familiar a la industria.

El valor del pH del extracto acuoso de las lanas debe estar comprendido entre ciertos límites que han sido fijados por diferentes grupos de trabajo (Tabla I). Generalmente los industriales se manifiestan a favor de unas tolerancias más amplias que les amparen de posibles reclamaciones, pero sobre todo porque cuesta dar importancia a un parámetro cuya variación influye poco en la resistencia de la fibra después del tratamiento con un ácido o un álcali. Los valores de la tabla I han sido aportados por técnicos y en su fijación se ha tenido en cuenta los problemas que puede plantear un estado demasiado ácido o alcalino de la lana en su manipulación posterior, además de la modificación química de la queratina provocada por un tratamiento alcalino. A nuestro modo de ver no se trata de

TABLA I
Tabla de valores standard del «Blue Book» y de los valores de contrapropuestas diversas

	Blue Book Bruselas 1967	Mazamet Diciembre 1967	Montreux Comité Técnico	Mayo 1968 Lavadores Carbonizadores	Comisión Offerman Otoño 1968	Grupo de trabajo Kulen- kampff Primavera 1969
<i>Matèria lavada</i>						
Valor del pH	7-11	5-9,5	5-10 máx.	10,5 máx.	10	5-10
<i>Materia carbonizada</i>						
Valor del pH	4-8	4-8	4-8	4-8	5-8	4-7,5

puntos de vista irreconciliables; basta con que el científico explique con claridad sus argumentos y que el industrial llegue al convencimiento de que le es rentable, incluso económicamente, proceder a una mayor protección de la fibra. Afortunadamente el primer paso ha sido ya dado con la brillantez y profundidad propias del profesor H. Zahn, asistido por los doctores Henning y Blankenburg (5). En un «rapport» presentado al Comité Técnico de la Federación Lanera Internacional, el mes de diciembre de 1969, el profesor Zahn recopiló prácticamente la casi totalidad de la información disponible para justificar, a propuesta del presidente del Comité Técnico, la adopción del pH 5 como límite inferior de las lanas carbonizadas y del pH 10 como superior para cualquier tipo de lana.

EFFECTOS NOCIVOS DERIVADOS DE UN pH DEMASIADO ELEVADO

El proceso de *lavado* es el primero de los tratamientos en húmedo que experimenta la lana durante su manipulación y consiste en la separación de las sustancias que acompañan naturalmente a la queratina; se trata pues de una purificación. Durante el proceso se eliminan las sustancias solubles en agua y las que componen lo que se denomina grasa de la lana. Como todo proceso de purificación, plantea dos exigencias que deben ser consideradas conjuntamente; por una parte, la total o casi total eliminación de las sustancias acompañantes y, por otra, el máximo respeto a la integridad química de la queratina. Esto implica una serie de condicionamientos en lo que se refiere a la temperatura y al pH de los baños de lavado. Ya hemos indicado que la modificación del enlace disulfuro depende del pH y de la temperatura del tratamiento, concretamente a pH 10 el ataque se inicia a los 40°C pero sucede que la temperatura de lavado debe ser siempre superior a la de fusión de la grasa de la lana (6). Una posición equilibrada puede consistir en no lavar a temperaturas superiores a 50°C y en mantener moderada la concentración de carbonato sódico (pH=10), de manera que se consiga simultáneamente un buen lavado y reducir al mínimo el castigo de la fibra.

Se considera (5) que el contenido máximo de lantionina de una lana lavada y peinada no debe pasar del 0,3 %, lo que puede conseguirse siempre que el pH del baño y del extracto acuoso no sea superior a 10. Contenidos del 0,9 % han sido encontrados en lanas cuyo pH del extracto acuoso era igual 10,4. La consecuencia práctica que se deriva de este dato es sin duda que las adiciones de carbonato deben efectuarse con sumo cuidado. A este respecto, se debe indicar que las lanas procedentes de algunos países, Argelia por ejemplo, son muy difíciles de

lavar pues la grasa se elimina con dificultad, quizá a causa de un enranciamiento. Esto obliga a emplear soluciones de lavado más concentradas, para que el contenido de grasa cumpla con las tolerancias admitidas, con el consiguiente castigo de la fibra; por otra parte, en estos casos conviene asegurarse de que realmente un aumento de la concentración produce una disminución del contenido de grasa de la lana lavada.

Vemos, pues, cómo el pH extracto acuoso nos indica algo sobre las condiciones en que ha sido efectuado el lavado y del alcance de la degradación del enlace disulfuro. Sin embargo, y dentro de sus limitaciones, la significación de este parámetro va más allá, pues podemos utilizarlo para predecir las alteraciones que un tratamiento térmico, seco o húmedo, posterior producirá en la lana cuando ésta se trata normalmente y para adoptar la decisión de suavizar las condiciones de temperatura y tiempo de estos tratamientos.

La no vigilancia del pH del extracto acuoso, las amplias tolerancias en los niveles superiores admitidas a veces en las operaciones comerciales de algunos países, y el descuido de la determinación de este parámetro, pueden atribuirse a que el proceso de lavado conduce a disminuciones muy pequeñas de la resistencia de la fibra (7).

El *color de la lana* es una propiedad muy apreciada técnica y comercialmente, lo que ha estimulado el desarrollo de la picaresca en la última barca del leviatán.

Cuando se procede a un lavado de la lana en frío y con disolventes, la fibra queda bastante más blanca que cuando se lava en la industria por los procesos convencionales, lo que nos indica que la lana ha experimentado un amarilleamiento durante su lavado industrial. La influencia de la naturaleza del agente de lavado y la alcalinidad del medio ha sido estudiada por Koussens, Ponchel y Mazingue (8) procediendo a tres tipos de lavado: 1) jabón + sosa, 2) detergente iónico + sosa y 3) detergente no iónico en medio neutro. Los pH del extracto acuoso eran 9,8, 9,9 y 8,7. El resultado fue que la lana lavada con un detergente no iónico en medio neutro presentaba un aspecto más blanco que las lanas lavadas en medio alcalino, presentando éstas unas propiedades ópticas muy similares. Esto debe ser interpretado en el sentido de que el amarilleamiento producido en el lavado es función de la alcalinidad del medio (pH) y no del agente tensoactivo empleado. El fenómeno indicado puede relacionarse con el pH del extracto acuoso en el sentido de que cuando una lana lavada presente un valor elevado (~ 10) de este parámetro, habrá experimentado durante su lavado un amarilleamiento superior al que le correspondería si hubiese sido tratada en un baño menos alcalino o neutro.

Tal como hemos venido considerando, un lavado demasiado alcalino nos conduce a un *pH del extracto acuoso demasiado elevado, una modificación química de la lana, un mayor amarilleamiento de la fibra ocasionado por este proceso y, finalmente, a una pequeña pérdida de resistencia*; por otra parte, es necesario añadir que estas modificaciones no suelen ser espectaculares. Sin embargo, en los tratamientos posteriores, la lana puede experimentar una degradación que será mayor o menor según su estado inicial. Concretamente, la lana debe ser sometida a tratamientos térmicos en seco o en húmedo y, según se ha indicado, la modificación que experimentará dependerá de su contenido de álcali y, por tanto, del pH del extracto acuoso. Puede suceder que una materia sometida a un proceso térmico normal sufra una degradación francamente severa imputable a su estado inicial inadecuado y desconocido. El conocimiento del estado inicial habría permitido el ajuste de las condiciones del tratamiento térmico a las condiciones en que se encuentra la materia.

Repasando las etapas que siguen al lavado de la lana nos encontramos con

que un pH demasiado elevado del extracto acuoso nos puede crear problemas en el *almacenamiento*, *hilatura* y *retorcido*, *tratamientos con vapor y agua caliente*, *tintura* y *fijado*. A estos problemas nos vamos a referir a continuación (5).

Las lanas en suint, lavadas o totalmente manipuladas, deben ser estables al *almacenamiento*. Los tiempos de almacenamiento son más o menos largos según la demanda de esta fibra en el mercado. No es raro oír a pequeños y grandes ganaderos que tienen sin vender los cortes de lana de dos años. Por otra parte, en algunas épocas y si las finanzas de la empresa lo permiten, las industrias del peinado e hilatura funcionan con cierta regularidad y los artículos son detenidos en el almacén a falta de ventas adecuadas. Del mismo modo, las condiciones de la lana deben ser tales que permitan el uso normal de los artículos.

Aunque la lana resiste bien la acción de los mohos y mejor todavía la de las bacterias, la presencia de materias extrañas como féculas o suarda puede favorecer el desarrollo de algunas especies produciendo manchas que decoloran la lana. Es bien sabido que los mohos se desarrollan con cierta facilidad cuando la humedad es del 24 %. A esta humedad relativa se puede llegar fácilmente en la práctica cuando se recoge la lana en almacenes húmedos o cuando se añade agua a un lote demasiado seco para llevarlo a su tasa legal de humedad (19 %). Kousens, Ponchel y Mazingue (8) han estudiado la influencia del pH del extracto acuoso en la resistencia al almacenamiento y han llegado a la conclusión de que una lana de alcalinidad baja puede ser almacenada sin riesgo, pues no presenta ningún tipo de amarilleamiento. Por otra parte, los mohos y bacterias se desarrollan con mayor facilidad en condiciones neutras o alcalinas que en condiciones ácidas (9).

El *comportamiento en la hilatura* de lanas de diferentes pH del extracto acuoso ha sido ampliamente estudiado por Dolder, Mazingue y Van Overbèke (10) y Henning (11). Se admite generalmente que los procesos de hilatura y retorcido se desarrollan con mayor facilidad cuando el pH del extracto acuoso de la lana es más alcalino, pues de este modo se reducen los problemas planteados por las cargas electrostáticas. Sin embargo, no podemos contentarnos con una buena manipulabilidad cuando ésta implica un mayor ataque a la fibra, siendo necesario optimizar ambos factores. Cuando el pH del extracto acuoso es demasiado elevado no todo son facilidades en el proceso de hilatura, pues se ha demostrado que cuanto mayor es este parámetro es mayor la cantidad de borra y polvo que se separa en los gills. Lógicamente podemos preguntarnos el motivo de esta relación entre pH y formación de polvo y borra; la explicación es la siguiente: las puntas de las fibras de lana, por su mayor contacto con la luz y condiciones ambientales, se presentan relativamente degradadas. La aplicación en el lavado de un tratamiento alcalino benigno no crea problemas en la zona media e inferior de la fibra, pero modifica mucho más las zonas de las fibras correspondientes a las puntas, cuya resistencia disminuye lo suficiente para que se rompan al ser sometidas a los esfuerzos mecánicos durante la hilatura. Por supuesto que estos fenómenos serán tanto más pronunciados cuanto mayor sea el pH del extracto acuoso.

Desde el punto de vista de la degradación química que una lana demasiado alcalina puede experimentar en su manipulación posterior, es necesario mencionar que la influencia del pH del extracto acuoso se manifiesta con la mayor intensidad en procesos aparentemente tan inocentes como aquellos en los que la lana se trata con *vapor* (vaporizado de hilos) o con *agua caliente* (decatizado en húmedo). En el vaporizado de los hilos, la modificación química dependerá de la temperatura y tiempo de vaporizado, y sobre todo del pH del extracto acuoso de la fibra. Durante este tratamiento se forma lantionina a expensas de la cistina, lo que se traduce en una merma importante de la calidad de la lana. Esto no nos debe

extrañar, pues ya hemos indicado que el ataque al enlace disulfuro empieza a manifestarse a diferentes pH según sea la temperatura del tratamiento, así a pH 4,5 el ataque se inicia a los 100°C y a pH 10 a 50°C. De lo indicado se deduce que vaporizando en condiciones constantes la fibra resultará tanto más dañada cuanto más elevado sea el pH de su extracto acuoso. En la práctica, la formación de lantionina no puede ser evitada ya que vaporizando a 100°C cualquier pH superior a 4,5 nos conducirá a la formación de este aminoácido; sin embargo, lo que sí podemos evitar, mediante una optimización de los tiempos y temperaturas de tratamiento, es su formación en cantidades demasiado elevadas. De todas formas, consideramos más sencillo proceder al ajuste del pH de los peinados a un mismo valor para proceder después a un vaporizado en condiciones uniformes.

La formación de lantionina durante el vaporizado depende más de la temperatura que del tiempo, por lo que cada día está adquiriendo más importancia el vaporizado a temperaturas inferiores a 100°C. La tabla siguiente nos da idea de cómo influye el pH del extracto acuoso en las propiedades resistentes de un hilo vaporizado y en la cantidad de azufre integrado en el enlace disulfuro (1, 12).

TABLA II

Tratamiento con vapor			Resistencia rotura en gr.			Azufre disulfuro		
Presión atm.	Temp. °C	Tiempo mín.	Acida	Neutra	Alcalina	Acida	Neutra	Alcalina
Control	—	—	185	185	185	3,10	3,10	3,10
0	100	60	185	166	155	3,05	3,05	2,60
0,28	107	60	180	159	148	3,00	3,00	2,55
0,56	112	60	178	148	130	2,90	2,90	2,50
0,84	117	15	181	147	153	2,95	2,95	2,65
0,84	117	30	180	142	132	2,80	2,80	2,55
0,84	117	60	169	133	120	2,75	2,75	2,25
0,84	117	120	158	119	95	2,50	2,50	1,85

Un fenómeno relacionado también con el pH del extracto acuoso es el *amarilleamiento que pueden experimentar los hilos durante el vaporizado*, amarilleamiento que es tanto más intenso cuanto más elevado es el pH del extracto. El problema es serio cuando los hilos deben teñirse a intensidades pastel pues los artículos teñidos presentan un aspecto sucio y las tinturas poca luminosidad. Algo similar puede presentarse en el decatizado de los tejidos.

En la operación de *tintura*, las lanas que tienen un pH demasiado elevado pueden sufrir cierta degradación, como consecuencia del ataque al enlace disulfuro. Por otra parte, la tintura en un mismo baño de lotes de diferentes pH (diferencias producidas en el lavado) puede dar lugar a irregularidades francamente notables. Los problemas originados por los pH demasiado elevados o irregulares quedan encuadrados del siguiente modo (5, 13):

1) Los debidos a una neutralización no total del lote antes de que la temperatura llegue a 50°C, en cuyo caso las zonas no ambientadas experimentan un ataque del enlace disulfuro.

2) Los que plantea la tintura, sobre todo en medio débilmente ácido, de una partida demasiado alcalina capaz de modificar el pH del baño de tintura. En este caso se presentará también un ataque al enlace disulfuro que será mucho más pronunciado cuando se tiña a temperatura elevada.

3) Los ocasionados por la tintura en un mismo baño de materias de diferentes pH, en cuyo caso se pueden presentar notables irregularidades en el matiz de la tintura.

También en el fijado de los tejidos puede plantear problemas el pH demasiado elevado de las lanas, pues este proceso (14) suele efectuarse con derivados sulfitados que producen una sulfitolisis de las uniones cistina de la lana a un pH comprendido entre 4 y 5. Si la materia que debe ser fijada es capaz, por demasiado alcalina, de modificar el pH, sucederá que el fijado habrá sido incompleto pues los tiempos de esta operación habrán sido establecidos en función del pH óptimo de trabajo, para el cual la reacción es muy rápida.

EFFECTOS NOCIVOS DE UN pH DEMASIADO BAJO

En algunas etapas del proceso químico-textil, la lana se trata en medio ácido. Esto es lo que sucede en la tintura, blanqueo con agentes reductores, clorado en medio ácido, blanqueo con agentes reductores, fijado con compuestos bisulfitados, blanqueo con ópticos. En estos tratamientos puede decirse que la lana apenas experimenta una modificación química debida al ácido empleado en el tratamiento; la tintura en medio ácido puede ser una excepción, aunque no se aparta mucho de la regla general. Sin embargo, en el proceso de carbonizado la concentración de ácido es mucho más elevada y el ácido sulfúrico puede sulfonar la cadena lateral de algún resto aminoácido lo que conduce a una modificación de las propiedades tintóreas de las lanas carbonizadas. Por otra parte, consecuencia del carbonizado es un acortamiento de las cadenas polipeptídicas de la lana que se traduce en un aumento de la solubilidad en álcali. Después del carbonizado la lana es sometida a un lavado intenso al que debe seguir una neutralización adecuada del ácido no eliminado en el lavado.

La modificación de la afinidad tintórea y el acortamiento de las cadenas polipeptídicas dependen de las condiciones de trabajo del carbonizado propiamente dicho. En lo que se refiere a aquélla es necesario trabajar en condiciones muy uniformes si no queremos encontrarnos en la tintura con problemas imposibles de resolver. Por el contrario, la cantidad de ácido retenido depende más de las condiciones de la neutralización que las condiciones del proceso; debido a ello el conocimiento del pH del extracto acuoso de las lanas carbonizadas es muy poco significativo de la degradación que la lana ha experimentado en el carbonizado, pero sí resulta muy útil para prever el comportamiento de la materia en algunas de las etapas posteriores.

La retención de cantidades elevadas de ácido sulfúrico por parte de la lana, o lo que es lo mismo, las lanas cuyo pH del extracto acuoso es muy bajo pueden experimentar una *degradación durante el almacenamiento* que se manifiesta en un acortamiento de las cadenas polipeptídicas. A continuación exponemos algunos ejemplos que es difícil se puedan presentar en la práctica pero que pueden servir de orientación de lo que puede suceder en algún caso extremo (5).

Una franela carbonizada que contenía el 6 % de ácido sulfúrico y cuya solubilidad en álcali era del 34 %, después de un almacenamiento de 4 meses poseía una solubilidad en álcali del 80 %.

Una lana que contenía el 8 % de ácido sulfúrico y que neutralizada presen-

taba una solubilidad del 18 %, permaneciendo este parámetro constante después de un almacenamiento de 4 meses, fue almacenada al mismo tiempo sin neutralizar y la solubilidad en álcali pasó a ser del 53 % (15).

Según Zahn (16) la solubilidad alcalina de un tejido fuertemente ácido pasaba del 20 al 40 % después de un almacenamiento de 15 días.

Hemos indicado que es difícil que estos casos se presenten en la práctica, sin embargo, el tercero puede darse cuando la neutralización no se efectúa después del carbonizado y si antes de la tintura, pues entre una y otra operación pueden pasar 15 días y más. A mayor abundancia, no es raro encontrarse con artículos carbonizados que intencionadamente no han sido neutralizados debido a que ello permite la consecución de un tacto más favorable en algunos artículos.

Antes de la tintura, los artículos de lana se someten a un lavado suave que frecuentemente se realiza en medio neutro o en medio débilmente alcalino. El carácter suave de este lavado no permite la uniformización del pH de las lanas cuando se trata de una mezcla de lanas carbonizadas. Este lavado tampoco permite una ambientación suficiente para que el pH de las lanas que contienen demasiado ácido pase a valores aceptables. En ambos casos se presentarán dificultades muy serias en la tintura. Las diferencias en el contenido de ácido ocasionarán problemas cuando se trate de teñir con colorantes de gran afinidad y bajo coeficiente de difusión, si antes de la adición del colorante no ha transcurrido un tiempo suficiente que permita una uniformización del pH. Las partes más ácidas fijarán más deprisa las moléculas de colorante y el resultado será una tintura irregular.

Cuando se trata de una sola partida de lana que contiene demasiado ácido, y por tanto un pH del extracto acuoso demasiado bajo, en las tinturas en medio débilmente ácido se presenta el denominado efecto «sandwich» que se caracteriza porque el colorante o colorantes han sido retenidos en la superficie del tejido y la parte interior del mismo queda prácticamente reservada; este fenómeno se presenta espectacularmente visible cuando se trata de tejidos algo gruesos como los empleados en la fabricación de zapatillas. El problema es debido a que en lugar de teñir a pH débilmente ácido se ha teñido en un baño fuertemente ácido.

Son varios los modos de solucionar estos problemas, implicando todos el conocimiento del pH del extracto acuoso o del contenido de ácido sulfúrico. Una solución consiste en proceder a un tratamiento de ambientación para aumentar, y en su caso igualar, el pH de la totalidad del tejido. Otra solución puede ser retrasar la adición del colorante hasta que el tejido esté ambientado, de este modo suprimiremos las tinturas irregulares pero no el problema de la tintura en medio ácido. A nuestro modo de ver, creemos que la solución óptima consistirá en el ajuste del pH después del carbonizado a valores que no planteen ningún problema en ningún tipo de tintura. A este respecto existe unanimidad en que el pH debe ser superior a 5.

El ácido sulfúrico retenido por una lana carbonizada puede ocasionar problemas en los tratamientos térmicos (planchado) de los artículos que contienen además hilos de fibra celulósica, el problema es todavía más grande cuando se trata de hilos de celulosa regenerada. El problema ha sido estudiado por Schonberger (17) y se empieza a presentar a pH inferiores a 4,5.

Las dificultades que un exceso de ácido puede plantear en el fijado de los artículos de lana son similares a las ya indicadas en el caso de las lanas demasiado alcalinas. En el caso de lanas demasiado ácidas los problemas serán debidos a la realización del proceso a pH inferiores al óptimo.

De lo indicado en los dos apartados anteriores sobre las lanas lavadas y carbonizadas se puede deducir que la determinación del pH del extracto acuoso de la fibra constituye un control muy útil para conocer la degradación experimentada

en un proceso determinado o la que puede experimentar en tratamientos posteriores, indicándonos también las dificultades que se pueden presentar en alguno de estos procesos.

A continuación se indican los procesos en los que es muy conveniente determinar el pH del extracto acuoso de la materia tratada o a tratar.

Lavado	Determinación del pH del extracto acuoso de la lana lavada. Es igualmente muy útil la determinación de su contenido de álcali.
Carbonizado	Determinación del pH del extracto acuoso de la lana carbonizada. Es más interesante todavía la determinación del contenido de ácido.
Secado	Determinación del pH del extracto acuoso de la lana a secar.
Vaporizado	Determinación del pH del extracto acuoso de los hilos a vaporizar.

DATOS PRACTICOS SOBRE EL pH DE LAS LANAS LAVADAS O CARBONIZADAS EN LA INDUSTRIA

En la tabla I hemos indicado los diferentes valores standard del pH del extracto acuoso de la lana propuestos por varias Comisiones de Trabajo. De todos ellos, parece ser que van a predominar los propuestos por el grupo de trabajo Kulemkampff, que corresponden a un máximo de 10 para el pH del extracto acuoso de las lanas lavadas y un mínimo de 5 para las carbonizadas. Sin embargo, el máximo de 10 debería extenderse a los peinados de lana, pues podría suceder que una lana lavada en buenas condiciones fuera sometida en el lisado a unas condiciones fuertemente alcalinas, lo que conduciría a una elevación del pH de una lana cuyo valor inicial fuese aceptable (18).

En el ya citado trabajo de Zahn (7) se citan valores prácticos del pH del extracto acuoso de lotes de lanas manipuladas en diferentes países. A continuación recogemos esta información por creerla de gran interés.

— En un trabajo realizado sobre 51 peinados crudos, Bielen indica que 21 poseían un pH superior a 10.

— El Dr. Offermann ha indicado que de 46 lanas lavadas y peinadas recogidas durante 2 años, sólo una poseía un pH superior al 9,5, 34 muestras un pH comprendido entre 8,5 y 9,5 y el resto poseía un pH inferior a 8,5.

— La «ASA Kontinentale Wollspinnereien GmbH», señala que de 150 muestras recogidas durante varios años, sólo 9 poseían un pH del extracto acuoso superior a 10.

— La empresa «Kammgarnspinnerei Joh. Wilh. Scheidt AG.», ha indicado recientemente a H. Zahn que la mayoría de sus hilados de estambre por ella fabricados poseen un pH del orden de 9,5.

— Henning señala que resultados prácticos obtenidos en países escandinavos se sitúan en la zona de 9,5.

Por otra parte, Cegarra y Gacén en un trabajo (18) reciente sobre las propiedades de las lanas blanqueadas en la industria han indicado los pH del extracto acuoso de las lanas no blanqueadas en forma de floca, peinado e hilado. De 23 muestras manipuladas en industrias extranjeras 8 poseían un pH inferior a 8,5, 12 muestras un pH comprendido entre 8,5 y 9,5 y 3 un pH igual o superior a 9,5, y de estas 3 sólo una poseía un pH 10. De las 43 muestras manipuladas en indus-

trias españolas, 9 poseían un pH inferior a 8,5, 16 entre 8,5 y 9,5 y 18 muestras un valor superior a 9,5, y de ellas 5 poseían un valor superior a 10.

En lo que se refiere a las lanas carbonizadas y reproduciendo la información contenida en el trabajo de Zahn (7) indicaremos que:

— Satlow (20) al determinar en 1964 las propiedades de 17 lanas carbonizadas se encontró con 11 muestras cuyo pH del extracto acuoso era inferior a 5, y de ellas, algunas presentaban un pH inferior a 4.

— Knott en un trabajo muy reciente (21) indica que de 12 lanas carbonizadas sólo una poseía un pH inferior a 5.

— Offermann analizó 116 muestras carbonizadas en la temporada 1961-1962 y 43 de ellas poseían un pH inferior a 4,7. El mismo estudio sobre muestras carbonizadas en la temporada 1967-1968 indicó que de 70 muestras, sólo 5 poseían un pH inferior a 4,7. Finalmente, en un estudio más reciente de Offermann se señala que de 67 muestras analizadas sólo en 2 el pH del extracto acuoso era inferior a 5, lo que nos da idea del esfuerzo de los carbonizadores para satisfacer los deseos de la industria transformadora.

BIBLIOGRAFIA

- (1) P. Miró: Determinación de alteraciones químicas de la lana, Publicaciones de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Tarrasa, 1962.
- (2) D. Hildebrand y M. Hirtz: Z. et f. gesante Textilindustrie, **62**, 705-710, 1960.
- (3) Wool Science Review, n.º 25, 49. Septiembre 1964.
- (4) H. Zahn: Melliand Textilberichte, **50**, 807, 1969.
- (5) H. Zahn, H. J. Henning y G. Blankenburg: Text. Inst. and Ind., 125, 1970.
- (6) C. L. Bird: The theory and practice of wool dyeing. The Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1963.
- (7) H. Zahn, G. Blankenburg y E. Siepmann: Textil Rundschau, **18**, 523, 1963.
- (8) B. Koussens, P. Ponchel y G. Mazingue: Bull. Inst. Textil France, **22**, 477, 1968.
- (9) W. V. Bergen: Wool Handbook, vol. 1, Interscience Pub., p. 774.
- (10) P. Dolder, G. Mazingue y M. Van Overbèke: Bull. Inst. Textil France, **15**, 7, 1961.
- (11) H. J. Henning: Zeitschr. f. d. ges. Textilind., **69**, 237, 1967.
- (12) H. Nicholls: Austral. J. Appl. Science, **7**, 365, 1956.
- (13) H. J. Henning y M. Hirtz: Textil Praxis, **21**, 344, 1966.
- (14) H. Zahn: Bol. Inst. Invest. Text. y Coop. Ind., 29, 196.
- (15) Lees y Elsworth: J. Soc. Dyers and Col., **68**, 207, 1952.
- (16) H. Zahn: Melliand Textilberichte, **42**, 421, 1961.
- (17) H. Zahn: Anwendung chemischer Prüfmethode bei der Untersuchung von Wolltuchen.
- (18) R. Bielen: I.W.T.O. Rapport n.º 2, París. Diciembre 1968.
- (19) J. Cegarra y J. Gacén: I.W.T.O., Rapport n.º 12, París. Diciembre 1970.
- (20) G. Satlow, Kl. Ziegler, M. Wisser y S. Cieplik: Zeitschr. f. d. des Textilind., **66**, 803, 1964.
- (21) J. Knott: Annal. Scientif. Textil. Belges, n.º 3, 40, 1969.